

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-006307

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/113
G03G 15/08
G03G 15/08
G03G 15/09

(21)Application number : 06-134235

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1994

(72)Inventor : NAGATSUKA IKUTARO
SERIZAWA MANABU
TAKAHASHI SAKON(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, MANUFACTURE THEREOF, AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC ELECTRIFICATION IMPARTING MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an electrophotographic carrier improving the electrification maintenance property, environmental stability, and image quality maintenance property, capable of obtaining the excellent image quality having no density irregularity on an image and no blot on a background, and uniformly and efficiently applied on the surface of a core material and manufacture an electrification imparting member.

CONSTITUTION: This coating layer is a thermosetting resin constituted of a condensate made of a guanamine resin of 40wt.% or above, e.g. guanamines, formaldehyde, and alcohols, and the second resin having the functional group capable of being reacted and cross-linked with the guanamine resin. The coating layer is baked, heated to the hardening temperature or above, and hardened on a core material to manufacture an electrophotographic carrier. The core material is coated with a coating resin to manufacture an electrophotographic electrification imparting member.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



419960020096006307

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-6307

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/113				
15/08	5 0 1 D			
	5 0 7 L			
15/09	Z			
			G 0 3 G 9/ 10 3 5 1	
			審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)	

(21) 出願番号 特願平6-134235

(22) 出願日 平成6年(1994)6月16日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 長東 育太郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 芹澤 学

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 高橋 左近

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア及びその製造方法、並びに電子写真用帯電付与部材

(57) 【要約】

【目的】 帯電維持性、環境安定性、画質維持性を向上させ、画像への濃度ムラや背景部汚れない優れた画質を提供できる電子写真用キャリア及び帯電付与部材、及び、芯材表面に均一にかつ効率的に被覆するキャリアの製造方法を提供しようとするものである。

【構成】 被覆層が40重量%以上のグアナミン樹脂、例えば、グアナミン類、ホルムアルデヒド及びアルコール類からなる共縮合物と、該グアナミン樹脂と反応架橋できる官能基を有する第2の樹脂からなる熱硬化樹脂で芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリア、及び、該被覆層を焼き付け硬化温度以上に加熱して硬化する電子写真用キャリアの製造方法、並びに、前記の被覆樹脂で芯材を被覆した電子写真用帯電付与部材である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアにおいて、該被覆層が 40 重量%以上のグアナミン樹脂と、該グアナミン樹脂と反応架橋できる官能基を有する第 2 の樹脂からなる熱硬化樹脂で構成したことを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 請求項 1 記載の樹脂と、芯物質とを樹脂の硬化温度より低い温度で加熱混合して被覆層を形成した後、該被覆層を焼き付け硬化温度以上に加熱して硬化することを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法。 10

【請求項 3】 請求項 1 記載の被覆樹脂で芯物質を被覆したことを特徴とする電子写真用帯電付与部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電荷像を二成分現像剤で現像するとき用いる電子写真用キャリア及びその製造方法並びに電子写真用帯電付与部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程で感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いる現像剤は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーなどのように単独で用いる一成分現像剤があるが、二成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離がなされているため、制御性がよいなどの理由で現在広く用いられている。特に、樹脂被覆キャリアを用いる現像剤は、帯電制御性が優れ、環境依存性並びに経時安定性の改善が比較的容易である。また、現像方法としては、古くはカスケード法などが用いられてきたが、現在は現像剤搬送担体として磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が主流である。 20

【0003】 二成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下、著しい背景部汚れの発生、画像へのキャリアの付着による画像の荒れ、キャリアの消費、及び、画像濃度ムラの発生などの問題がある。現像剤の帯電劣化は、キャリアコート層へのトナー成分の固着又はコート層の剥がれなどにより発生し易く、また、コート層が不均一になると、湿度、温度などの環境変動時、トナー追加時及び高トナー濃度時に背景部汚れ等を発生する傾向がある。

【0004】 これらの帯電劣化を防止するため、被覆樹脂の硬度を挙げて剥がれ難くしたり、被覆樹脂の表面エネルギーを下げることにより、キャリアコート層へのトナー成分の固着を防止したり、これらの方法を併用して帯電劣化を防止する努力がなされてきた。

【0005】 例えば、芯物質への接着性及び被覆強度を 50

2

高め、キャリアの流動性、耐湿性、トナーとの分離性を改善する目的で、未反応のヒドロキシル基を有する熱可塑性樹脂とアルコキシ化メラミン樹脂とを硬化させた樹脂成分で芯物質を被覆したキャリア（特開昭 62-262057 号公報参照）、耐久性、耐環境性を改善する目的で、アクリル樹脂とメラミン樹脂を架橋した樹脂で芯物質を被覆したキャリア（特開平 2-79862 号公報参照）、耐久性、耐熱性及び耐環境性を改善する目的で、メラミンホルムアルデヒド樹脂組成物で架橋したアクリル樹脂で芯物質を被覆したキャリア（特開平 5-216281 号公報参照）などが提案されているが、メラミン樹脂を含有するキャリアは高温高湿時の帯電低下が大きいという問題があった。

【0006】 また、摩擦帯電電荷の付与能力を改善する目的で、グアナミン、グアナミン誘導体又はグアナミン系縮合物を、被覆樹脂 100 重量部に対して 0.1~20 重量部含有する被覆樹脂で芯物質を被覆するキャリアが提案された（特開昭 60-201360 号公報参照）が、長期にわたって十分な帯電量を維持することができなかった。

【0007】 他方、芯物質表面に均一で堅固な被膜を形成するコーティング方法として、被覆樹脂と芯物質を乾燥状態で混合した後、被覆樹脂を溶融して被膜を形成する方法が提案されているが、最近における画質向上のためのトナー粒子の小径化、トナー材料の低融点化などを考慮すると、上記の方法も必ずしも十分な効果を有しているとは直ちに言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、以下の特徴を備えた電子写真用キャリア及びその製造方法、並びに電子写真用帯電付与部材を提供しようとするものである。

(1) 環境変動などによる帯電性変化に対する画質維持性を改善すること。

(2) トナー追加時の背景部汚れを改善するとともに、現像剤、帯電付与部材の寿命を延長すること。

(3) キャリア付着を防止して安定した高い画質を確保するとともに、キャリアの消費を抑制すること。

(4) 長期間使用しても、被覆層が剥がれないこと。

(5) 黒ベタ及び細線再現性に優れた画質を提供できる静電荷像現像用正帯電キャリア及び正帯電付与部材を提供すること。

(6) 上記キャリアを効率的に製造する方法を提供すること。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、グアナミン樹脂と、この樹脂と加熱硬化可能な第 2 の樹脂とを含有する被覆樹脂を鋭意検討した結果、上記の課題を解決することができる電子写真用キャリア及びその製造方法、並びに電子写真用帯電付与部材を完成するに至つ

3

た。具体的な態様は以下のとおりである。

【0010】(1) 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアにおいて、該被覆層が40重量%以上のグアナミン樹脂と、該グアナミン樹脂と反応架橋できる官能基を有する第2の樹脂からなる熱硬化樹脂で構成したことを特徴とする電子写真用キャリア。

【0011】(2) グアナミン樹脂が、グアナミン類、ホルムアルデヒド及びアルコール類からなる共縮合物であることを特徴とする上記(2)記載の電子写真用キャリア。

【0012】(3) グアナミン樹脂が、ベンゾグアナミン樹脂であることを特徴とする上記(2)記載の電子写真用キャリア。

【0013】(4) 第2の樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂のうちの少なくとも1種からなることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

【0014】(5) 表面エネルギーを低減するための樹脂を被覆樹脂に添加したことを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

【0015】(6) 帯電量を調整するための樹脂を被覆樹脂に添加したことを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の電子写真用キャリア。

【0016】(7) 上記(1)～(6)項のいずれか1項に記載の樹脂と芯物質とを、樹脂の硬化温度より低い温度で加熱混合して被覆層を形成した後、該被覆層を焼き付け硬化温度以上に加熱して硬化することを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法。

【0017】(8) 上記(1)～(6)項のいずれか1項に記載の被覆樹脂で芯物質を被覆したことを特徴とする電子写真用帯電付与部材。

【0018】なお、上記(1)～(6)記載のキャリアは静電荷像現像用正帯電キャリアに、また、静電荷像現像用正帯電付与部材に適したものである。

【0019】

【作用】本発明は、上記のグアナミン樹脂を被覆樹脂に用いることにより、帯電維持性、環境安定性、画質維持性を大幅に向上させることができ、画像への濃度ムラや背景部汚れない優れた画質の提供を可能にし、該樹脂を芯物質表面に均一にかつ効率的に被覆するキャリアの製造方法の提供を可能にした。

【0020】本発明に用いるグアナミン樹脂としては、グアナミン類とホルムアルデヒドとアルコール類との共縮合物を挙げることができる。分子内に含有されるグアナミン類としては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキシルグアナミン、シクロテトラオキサスピロウンデカン(CTU)グアナミンなどを挙げることができるが、帯電の環境安定性、維持性の面でベンゾグアナミンが最適である。

【0021】グアナミン樹脂の含有量は、全被覆樹脂量

4

に対して40重量%以上、好ましくは45重量%以上、より好ましくは50重量%以上で、かつ、95重量%以下、好ましくは90重量%以下の範囲が適当である。40重量%未満では、長期にわたり充分な帯電制御能力を発揮することができず、また、95重量%を越えると、焼き付け硬化しても充分な被膜強度を得ることができない。

【0022】本発明で用いる、グアナミン樹脂と加熱硬化可能な第2の樹脂としては、グアナミン樹脂と反応架橋できる官能基を有するものであれば特に限定されないが、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂が、帯電制御性、被膜形成の点で特に好適である。

【0023】本発明で使用する被覆樹脂としては、表面エネルギー低減や帯電量の調整等の目的で、さらに、第3の樹脂を混合使用することができる。第3の樹脂としてはフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、モノクロロトリフロロエチレン、モノクロロエチレン、トリフロロエチレン、パーフロロアルキルアクリレートなどのフッ素含有モノマーの重合体；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；メチルメタクリレート、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、ラウリルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの含窒素脂肪族モノカルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルエーテル類；ビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類などの単独重合体、又は共重合体を使用することができる。また、ビスフェノール、グリコール等を含むポリエステル類も使用することができる。

【0024】磁性芯物質としては、通常フェライト粒子、造粒マグネタイトなどほぼ球形の形状を有し、表面性の制御可能な粒子を使用することができ、表面性の制御手段としては、原料粒子径と焼成条件がある。核体粒子の粒径は通常20～120 μ mの範囲のものが使用される。

【0025】被覆樹脂の配合量は、キャリアに対して総量で0.1～10重量%、好ましくは1.0～7重量%、より好ましくは1.5～6重量%の範囲が、画質維持性、2次障害の回避、及び、帯電性を確保する点で適している。また、帯電付与部材については、金属スリーブやブレード表面に対し、上記の被覆樹脂を被覆することができる。

【0026】本発明のキャリアの製造方法は、被覆樹脂と核体粒子を溶剤を用いずに、硬化温度以下の温度で加

5

熱混合して被覆層を形成した後、被覆樹脂の焼き付け硬化温度以上の温度に加熱して被覆樹脂を硬化し、核粒子を被覆する。製造装置としては、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサー、プラネタリーミキサーなどを使用することができる。

【0027】被覆樹脂の添加は、常温で芯物質と混合した後、熔融開始点以上の温度に加熱するか、芯物質のみを融点以上の温度に加熱した状態で添加することも可能である。上記の方法で被覆された粒子は、そのままキャリアとして使用できるが、さらに、他の樹脂を熔融被覆したり、溶剤に溶解した他の樹脂を溶液コート法で被覆して複層キャリアとして用いることも可能である。

【0028】本発明のキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。トナーは結着樹脂中に着色剤を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素類及びそのハロゲン化物、クロロブレン等のハロゲン系不飽和炭化水素類などの単量体による重合体、又は、これらの単量体を2種以上組み合わせ得られる共重合体、さらには、これらの混合物、また、ロジン変性フェノールホル

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m) 1000部
ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合体
(共縮合比1:1:3) 16部

アクリル樹脂(三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%)
7.3部

上記材料を加熱ヒーターを備えた1L小型ニーダー中で、90℃で30分間混合した後、熱媒温度を250℃に上昇させて40分間攪拌混練し、次いでヒーターを切り、攪拌しながら50分間冷却した。その後、105 μ mの篩で篩分してキャリアを得た。

【0032】〔実施例2〕Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m) 1000部を加熱ヒーターを備えた1L小型ニーダー中で、熱媒温度を100℃に上昇させて加熱攪拌しながら、ベンゾグアナミ

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m) 1000部
ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合体
(共縮合比1:1:3) 16部

アクリル樹脂(三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%)
7.3部

6

マリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、又は、これらと上記のビニル系樹脂との混合物を挙げることができる。

【0029】トナーに用いる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、メチレンブルー、ローズベンガル、フタロシアニンブルー又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0030】着色剤以外のトナー成分としては、電荷制御剤、オフセット防止剤、流動性向上剤などがあり、また、必要に応じて磁性体微粉末を含有してもよい。また、シリカ、チタニア、アルミナ等の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤又は転写助剤等の外添剤を用いることができる。特に、一次平均粒径が5~30nmの疎水性シリカが好ましく用いられる。また、内添剤として、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシン、第四級アンモニウム塩等の電荷制御剤、及び、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、ワックス等のオフセット防止剤など公知の他の成分を添加することができる。好ましくは重量平均分子量が500~5000の低分子量ポリプロピレンが好ましい。トナーの粒径は、小径の方が高画質であり、5~12 μ m、好ましくは5~10 μ m程度が良好である。

【0031】

〔実施例〕以下、本発明を実施例により説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。なお、実施例において「部」は重量部を意味する。

〔実施例1〕

ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合体(共縮合比1:1:3) 16部及びポリエステル樹脂(三井東圧社製、アルマテックスP646、固形分60%) 6.7部を添加して40分間攪拌混練した後、熱媒温度を250℃に上昇させて40分間攪拌混練し、次いで、ヒーターを切り、攪拌しながら50分間冷却した。その後、105 μ mの篩で篩分してキャリアを得た。

【0033】〔実施例3〕

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m) 1000部
ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合体
(共縮合比1:1:3) 16部

アクリル樹脂(三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%)
7.3部

7

8

MMA・パーフロロオクチルメタクリレート共重合体（共重合比8：2）5部

上記材料を用い、実施例1と同様にしてキャリアを得た。

【0034】〔実施例4〕

Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 μ m）1000部

ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共重合体

（共縮合比1：1：3）

9部

アクリル樹脂（三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%）

20部

上記材料を用い、実施例1と同様の処理を行ってキャリアを得た。

【0035】〔比較例1〕Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 μ m）1000部及びアクリル樹脂（三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%）36.4部を用い、実施例1と同様にしてキャリアを得た。

【0036】〔比較例2〕Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 μ m）1000部及びポリエステル樹脂（三井東圧社製、アルマテックスP646、固形分60%）33.3部を用い、実施例2と同様にして共重合体を得た。

【0037】〔比較例3〕

アクリル樹脂（三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%）

11.1部

メラミン樹脂（三井東圧社製、ユーバン20SE60、固形分55%）

2.9部

ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共重合体

（共縮合比1：1：3）

1.3部

エポキシ樹脂（シエル化学社製、エピコート1004）

0.87部

上記材料をキシレン・メタノール（7：3）混合溶媒500部に溶解分散させた。次いで、上記溶液と、Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 μ m）1000部を、減圧装置と加熱ヒーターを備えた1

L小型ニーダー中で、熱媒温度を120℃に上昇させて加熱減圧撹拌しながら、溶剤を除去してキャリアを得た。

【0038】〔比較例4〕

Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 μ m）1000部

ベンゾグアナミン・n-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共重合体

（共縮合比1：1：3）

4部

アクリル樹脂（三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%）

29.1部

上記材料を実施例1と同様の処理を行ってキャリアを得た。

【0039】〔トナー製造例1〕

結着樹脂（スチレン-n-ブチルメタクリレート、共重合比70：30）

87部

カーボンブラック（キャボット社製、BPL）

8部

帯電制御剤（保土谷化学社製、TRH）

1部

ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、660P）

4部

上記材料を用いて混練粉碎法で平均粒径7.5 μ mのトナー粒子を得た。そして、上記トナー粒子100部及びコロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部をヘンシェルミキサーで混合して評価用トナーを得た。

【0040】（評価）実施例1～4及び比較例1～4で得たキャリアは、トナー濃度5%となるようにトナー製造例1で得たトナーと混合して評価用現像剤を作製した。これらの現像剤について、富士ゼロックス社製50

39改造機を用いて画質評価試験を行い、かつ、キャリアのコート状態を電子顕微鏡で観察して結果を表1に示した。表1から明らかなように、実施例の現像剤は、比較例に比べてソリッド部濃度、背景部汚れ、コート状態がいずれも良好であり、帯電安定性に優れていることが分かる。

【0041】

【表1】

	初 期			30℃85%条件下 10万枚複写後			10℃15%条件下 10万枚複写後		
	リッド 部濃度	背景部 汚れ	コート 状態	リッド 部濃度	背景部 汚れ	コート 状態	リッド 部濃度	背景部 汚れ	コート 状態
実施例1	良好	無し	良好	良好	無し	良好	良好	無し	良好
実施例2	良好	無し	良好	良好	無し	良好	良好	無し	良好
実施例3	良好	無し	良好	良好	無し	良好	良好	無し	良好
実施例4	良好	無し	良好	良好	無し	良好	良好	無し	良好
比較例1	良好	無し	良好	良好	有り	一部剥 れ有り	低濃度	無し	一部剥 れ有り
比較例2	良好	やや有 り	良好	低濃度	有り	剥れ有 り	低濃度	有り	剥れ有 り
比較例3	良好	無し	良好	低濃度	有り	一部剥 れ有り	低濃度	無し	一部剥 れ有り
比較例4	良好	無し	良好	低濃度	有り	良好	良好	無し	良好

【0042】〔実施例5〕富士ゼロックス社製レーザープリンター4105用現像ロールスリーブ（ステンレス製）表面に、ベンゾグアナミン・*n*-ブチルアルコール・ホルムアルデヒド共縮合体（共縮合比1：1：3）とアクリル樹脂（三井東圧社製、アルマテックス748-5M、固形分55%）を固形分重量比率で8：2になるように混合し、キシレン・メタノール（7／3）混合溶媒に溶解した状態でディッピングにより、スリーブ上に

結着樹脂（スチレン-*n*-ブチルメタクリレート、共重合比70：30）

マグネタイト粉（戸田工業社製、EPT-1000）

帯電制御剤（保土谷化学社製、TRH）

ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、660P）

44部

50部

2部

4部

上記材料を用いて混練粉砕法で平均粒径9.0μmのトナー粒子を得た。そして、上記トナー粒子100部及びコロイダルシリカ（日本アエロジル社製R972）0.8部をヘンシェルミキサーで混合して評価用トナーを得た。

【0045】（評価）実施例4及び比較例4で得たスリーブを富士ゼロックス社製レーザープリンター4105に装着し、トナー製造例2のトナーを用いて画質評価試験を行い、結果を表2に示した。表2から明らかなように、実施例4のスリーブは、比較例4に比べて画質安定性が優れていることが分かる。

【0046】

【表2】

	初 期		1万枚複写後	
	リッド 部濃度	背景部 汚れ	リッド 部濃度	背景部 汚れ
実施例5	良好	無し	良好	良好
比較例5	良好	無し	低濃度	有り

50g/m²のコート層を形成した。その後このスリーブを加熱チャンバー中で250℃、30分間加熱硬化して帯電付与スリーブを得た。

【0043】〔比較例5〕富士ゼロックス社製レーザープリンター4105用現像ロールスリーブ（ステンレス製）をそのまま使用した。

【0044】（トナーの製造例2）

【0047】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、キャリア並びに帯電付与部材の帯電維持性、環境安定性、画質維持性を大幅に向上させることができ、画像の濃度ムラや背景部汚れのない良好な画質を得ることができるようになった。また、グアナミン樹脂を含有する被覆樹脂を芯物質表面に均一にかつ効率的に被覆することができるようになった。